

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-9-14

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ*

© Елизавета Сергеевна Кошель¹, Василиса Борисовна Барановская^{1,2}, Марина Сергеевна Доронина¹

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: ESKoshel@giredmet.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Статья поступила 30 июля 2018 г.

Данная работа посвящена изучению аналитических возможностей метода дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) при определении As, Bi, Sb, Cu, Te в редкоземельных металлах (РЗМ) и их оксидах после предварительного группового концентрирования с использованием S,N-содержащего гетероцепного полимерного сорбента. Исследования выполнены с применением спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра», разработанного отечественной компанией «ВМК-Оптоэлектроника». Для выбора условий сорбционного концентрирования изучены кинетика сорбции и зависимость степени извлечения примесей от кислотности раствора. В целях оптимизации процедуры дугового атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te рассмотрены различные схемы проведения их сорбционного концентрирования и последующей обработки полученного концентрата с добавлением коллектора на разных стадиях сорбционного процесса. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов в работе использовали графитовый порошок, что связано с относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью. Выбраны условия проведения анализа и параметры спектрометра, влияющие на аналитический сигнал (масса и состав навески, форма и размер электродов, сила тока и режим работы генератора, межэлектродное расстояние, длины волн аналитических линий). Исследованы кривые испарения определяемых примесей, определено время экспозиции As, Bi, Sb, Cu и Te в полученном сорбционном концентрате. Правильность полученных результатов оценили с использованием стандартных образцов состава и посредством межметодных сличений. По результатам исследования разработана методика дугового химико-атомно-эмиссионного анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов в диапазоне концентраций $n \cdot (10^{-5} - 10^{-2})$ % масс.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуговой источник возбуждения; редкоземельные металлы; многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС); сорбционное концентрирование.

DC ARC EMISSION ANALYSIS OF RARE EARTH METALS AND THEIR OXIDES WITH SORPTION PRECONCENTRATION OF IMPURITIES

© Elizaveta S. Koshel¹, Vasilisa B. Baranovskaya^{1,2}, Marina S. Doronina¹

¹ JSC "State Research and Design Institute of Rare Metal Industry "Giredmet", Moscow, Russia; e-mail: ESKoshel@giredmet.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Submitted July 30, 2018.

The analytical capabilities of arc atomic emission determination of As, Bi, Sb, Cu, Te in rare earth metals (REM) and their oxides after preparatory group concentration using S,N-containing heterochain polymer sorbent are studied on a high-resolution spectrometer "Grand- Extra" ("WMC-Optoelectronics" company, Russia). Sorption kinetics and dependence of the degree of the impurity extraction on the solution acidity are analyzed to specify conditions of sorption concentration. To optimize the procedure of arc atomic emission determination of As, Bi, Sb, Cu, and Te various schemes of their sorption preconcentration and subsequent processing of the resulted concentrate with the addition of a collector

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

at different stages of the sorption process have been considered. Graphite powder is used as a collector in analysis of rare earth oxides due to universality and relative simplicity of the emission spectrum. Conditions of analysis and parameters of the spectrometer that affect the analytical signal (mass and composition of the sample, shape and size of the electrodes, current intensity and generator operation mode, interelectrode spacing, wavelengths of the analytical lines) are chosen. The evaporation curves of the determinable impurities were studied and the exposure time of As, Bi, Sb, Cu, and Te in the resulted sorption concentrate was determined. Correctness of the obtained results was evaluated using standard samples of the composition and in comparisons between methods. The results of the study are used to develop a method of arc chemical-atomic emission analysis of yttrium, gadolinium, neodymium, europium, scandium and their oxides in a concentration range of $n \times (10^{-2} - 10^{-5})$ wt.%.

Keywords: atomic emission analysis; arc excitation source; rare earth metals; multichannel analyzers of emission spectra MAES; sorption preconcentration.

Редкоземельные металлы поистине верно называют «витаминами промышленности». Каждый день из разных точек мира появляется новая информация об инновационных разработках, связанных с применением РЗМ [1, 2]. Сферы потребления расширяются, возможности использования далеко не исчерпаны, но любое применение РЗМ подразумевает использование веществ с четко заданными уровнями химической чистоты. В связи с этим остро встает вопрос обеспечения контроля качества РЗМ и материалов на их основе на разных стадиях производства и потребления.

Современные области науки и техники требуют постоянного расширения номенклатуры анализируемых веществ и определяемых в них примесей. С течением времени требования к примесному составу чистых и высокочистых веществ ужесточаются. Ранее требовались вещества, чистые лишь по небольшой группе примесей. В последнее время некоторые отрасли науки нуждаются в веществах, сертифицированных практически по всем возможным примесям. Кроме того, для различных применений одного и того же вещества необходимо контролировать содержание различных групп примесей с низкими пределами определения [3]. Во многих случаях инструментальной чувствительности для ряда элементов оказывается недостаточно, и для ее повышения приходится использовать предварительное отделение и концентрирование примесей.

Цель работы — разработка дугового химико-спектрального метода определения As, Bi, Sb, Cu, Te в редкоземельных металлах после группового сорбционного концентрирования примесей.

Исследования выполнены с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» («ВМК-Оптоэлектроника»). Спектрометр создан на основе новой нарезной неклассической вогнутой дифракционной решетки с частотой штрихов 2400 штр./мм. Спектр регистрируют два анализатора МАЭС, каждый из которых содержит многокристальную сборку, блоки электронной регистрации и питания. Входная щель,

вогнутая дифракционная решетка и чувствительные к излучению поверхности двух многокристальных сборок расположены на круге Роуленда диаметром 1 м. Сборка с 12 линейками регистрирует спектральный диапазон 190–350 нм, а сборка с 8 линейками — 385–470 нм [4].

Инструментальные возможности современного дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) позволяют проводить определение редкоземельных примесей в РЗМ и их оксидах на уровне $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$ % масс., однако прямое определение некоторых элементов, в частности, мышьяка, сопряжено с рядом трудностей. Мышьяк относится к наиболее летучим элементам в угольной дуге, занимая место в начале ряда после фосфора и ртути и перед менее летучими кадмием, цинком и сурьмой. Немногочисленные спектральные линии As находятся в основном в коротковолновой области, при этом дополнительная обработка спектра и учет фракционного испарения с носителем не позволяют определять мышьяк на требуемом уровне $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ % масс.: нижняя граница определяемых содержаний в лучшем случае находится на уровне $n \cdot 10^{-3}$ % масс. В связи с этим для достижения необходимой чувствительности определения мышьяка в РЗМ и их оксидах следует проводить предварительное концентрирование.

Известно, что мышьяк имеет высокое сродство к сере: серосодержащие соединения мышьяка — форма, пригодная для его выделения и концентрирования, поэтому в качестве сорбента предложено использовать S,N-содержащий сорбент на основе первичного этилендиамина, полученный по реакции тиометилирования полиаминов (ЭДМ).

Изучение зависимости степени извлечения As от кислотности раствора. Устанавливали степень извлечения As при различных значениях pH модельного раствора, который содержал, помимо As, еще ряд примесей, поскольку опыт применения сорбента ЭДМ показал его высокую эффективность применительно к широкому кругу

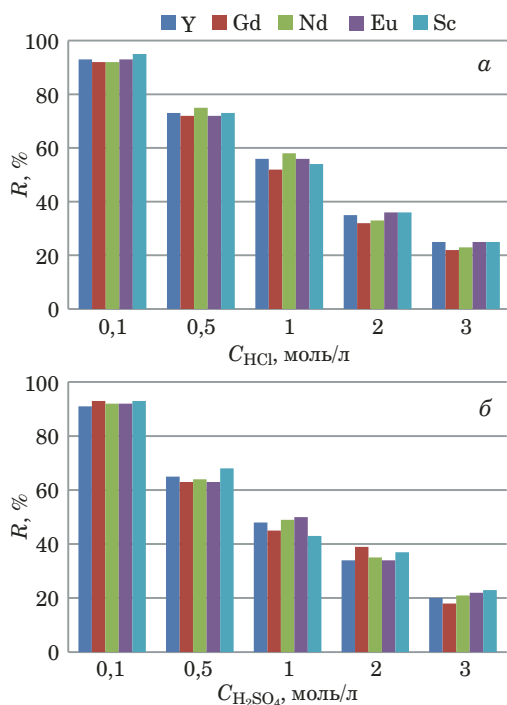


Рис. 1. Зависимость степени извлечения мышьяка от кислотности раствора: а — HCl; б — H₂SO₄

элементов, обусловленную промежуточной координацией сорбируемых элементов через азот.

Оксиды исследуемых РЗМ, чистые по примесям, массой 1 г помещали в стакан вместимостью 100 мл, смачивали водой, добавляли 20 мл соляной кислоты и нагревали при температуре 60 – 70 °С до полного растворения. Раствор переносили в колбу на 500 мл, добавляя растворы примесей (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Se, Tb, Tm, V, Yb, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zn) с концентрацией 100 мкг/мл.

Сорбцию проводили из солянокислых и сернокислых сред в статическом режиме. Время контакта фаз — 60 мин, температура — 100 °С. Кислотность раствора варьировали от 0,1 до 3 М HCl или H₂SO₄. Соотношение объема раствора и массы сорбента 1:1 (100 мл:100 мг). На рис. 1 приведены данные по полноте извлечения As из растворов исследуемых РЗМ различной кислотности.

Из полученных данных видно, что с увеличением молярности кислот степень извлечения As уменьшается. Высокие значения степени извлечения (92 – 95 %) наблюдаются при использовании как 0,1 М HCl, так и 0,1 М H₂SO₄.

Высокие значения степени извлечения из 0,1 М HCl также наблюдаются для Bi (99 %), Te (96 %), Cu (92 %) и Sb (98 %), частичное извлечение имеет место в случае Nb (65 %) и Sn (79 %),

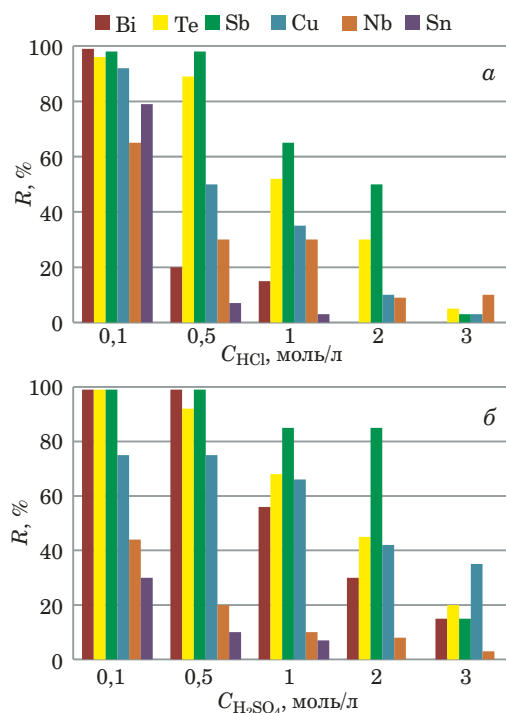


Рис. 2. Зависимость степени извлечения примесных элементов от кислотности раствора: а — HCl; б — H₂SO₄

при этом из 0,1 М H₂SO₄ эти элементы извлекаются несколько хуже (рис. 2). РЗМ не вступают в реакции с активными центрами сорбента, что позволяет полностью отделять сорбируемые элементы от РЗМ-основы.

Таким образом, для сорбции As был выбран 0,1 М раствор HCl, попутно в получаемый сорбционный концентрат в этих же условиях количественно извлекаются Bi, Cu, Sb и Te. Дальнейшее исследование проведено для этой группы элементов. Попутное групповое концентрирование этих элементов позволяет обеспечить контроль правильности результатов прямого дугового атомно-эмиссионного анализа.

Кинетика извлечения примесных элементов. Кинетику извлечения примесей из 0,1 М HCl изучали путем их определения в сорбате через каждые 15 мин. Полученные кинетические кривые извлечения аналитов S,N-содержащим сорбентом ЭДМ приведены на рис. 3.

На степень сорбции влияет время контакта сорбента с раствором пробы. В отсутствие нагревания и без перемешивания сорбция протекает достаточно медленно. При нагревании до 100 °С и постоянном перемешивании степень сорбции всех аналитов в первые 15 мин достигает 40 – 50 %, а в течение 60 мин проходит полная сорбция. Таким образом, экспериментально установлены условия сорбционного концентрирования примесей из РЗМ и материалов на их основе, схема представлена на рис. 4.

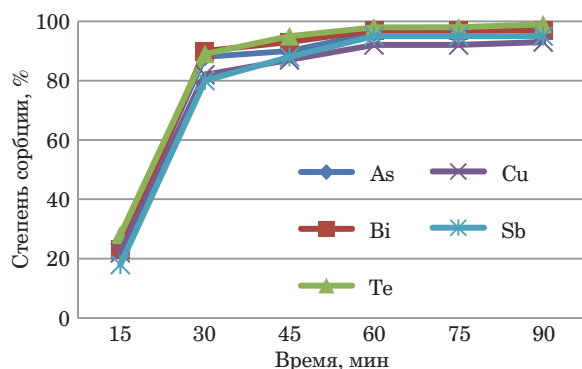


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения примесей S, N-содержащим сорбентом ЭДМ

В ДАЭА полученный концентрат примесей после сорбции должен иметь форму, удобную для непосредственного возбуждения спектра определяемых элементов, т.е. примеси должны быть сконцентрированы в объеме коллектора малой массы или локализованы на небольшой поверхности. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов использовали графитовый порошок, что обусловлено относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью.

Для оптимизации процедуры проведения ДАЭА концентрата примесей рассмотрены различные схемы его получения и последующей обработки.

Схема 1. Прямой анализ сорбционного концентрата. Полученный в выбранных условиях сорбционный концентрат отфильтровывали, промывали разбавленным раствором кислоты и высушивали на воздухе. Далее сорбат подвергали спектральному анализу.

При этом добиться удовлетворительных результатов при данной схеме анализа не удалось из-за неконтролируемых выбросов пробы в процессе экспозиции, что приводит к низкой повторяемости полученных результатов даже при варьировании условий анализа и параметров спектрометра (форма и размер электрода, сила тока и режим работы генератора). Поэтому для повышения стабильности поступления сорбционного концентрата во время всей экспозиции целесообразно разбавлять его графитовым порошком.

Схема 2. Прямой анализ сорбционного концентрата с добавлением графитового порошка. Смешивание сорбционного концентрата с графитовым порошком благоприятно влияет на аналитический сигнал исследуемых примесей. Сорбционный концентрат смешивали с графитовым порошком в соотношениях 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. Стабильность поступления пробы и интенсивность спектральных линий синхронно возрастают с

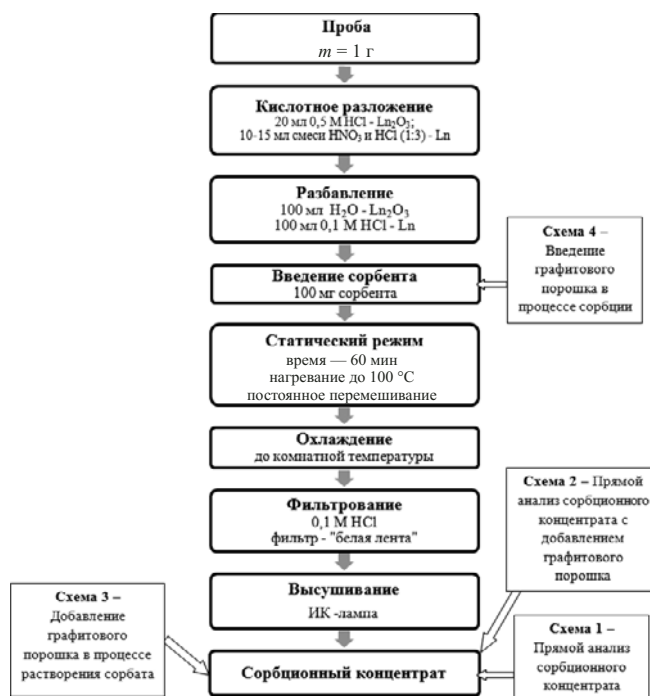


Рис. 4. Схема получения сорбционного концентрата

увеличением содержания графитового порошка, при соотношении 1:1 наблюдается стабильное поступление элементов пробы в плазму дугового разряда. Дальнейшее увеличение содержания графитового порошка не приводит к усилению аналитического сигнала, но может служить источником дополнительных ошибок, связанных с разбавлением пробы при определении низких содержаний исследуемых примесей.

Данная схема проста, не требует дополнительных стадий подготовки, и ее выполнение занимает минимальное количество времени.

Схема 3. Добавление графитового порошка в процессе растворения сорбата. Полученный сорбционный концентрат помещали в кварцевую чашку, добавляли 2 – 5 мл разбавленной азотной кислоты и нагревали до полного растворения. По мере нагревания компоненты матрицы С, N и S окисляются до оксидов и выделяются из раствора, а исследуемые примеси в виде комплексных соединений остаются в растворе. Содержимое чашки нагревали на водяной бане до начала выделения паров SO_3 , добавляли 1 – 2 мл смеси HCl и HNO_3 и 100 мг порошкового графита и упаривали досуха.

Данная схема имеет недостаток: концентрат с графитовым порошком необходимо упаривать досуха, что может привести к потере легколетучих соединений и исказить результаты анализа.

Схема 4. Введение графитового порошка в процессе сорбции. В этом случае сорбционный концентрат разбавляли графитовым порошком

непосредственно в процессе сорбции. Для этого к 100 мг сорбента добавляли 100 мг графитового порошка и проводили сорбцию в ранее выбранных условиях. Введение графитового порошка усложняет процедуру фильтрования полученного сорбционного концентрата, однако обеспечивает равномерное распределение его составляющих, что позволяет напрямую подвергать его процедуре ДАЭА. Следовательно, отпадает стадия тщательного перемешивания сорбционного концентрата с графитовым порошком, как это предполагается в схеме 2.

Рассмотренные выше способы подготовки сорбционного концентрата для последующего ДАЭА показывают, что схемы 2 и 4 наиболее просты в выполнении и обеспечивают полноту сорбции исследуемых аналитов. Однако схема 2 имеет дополнительную стадию механического перемешивания сорбционного концентрата с графитовым порошком, что может вызвать неконтролируемые загрязнения концентрата, поэтому в данной работе выбрана схема 4.

Выбор условий проведения дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата. Аналитические линии элементов находятся в основном в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра. Сорбент ЭДМ полностью селективен к РЗМ, поэтому при анализе сорбционного концентрата не выявлены матричные влияния. При выборе спектральных линий руководствовались лишь требованиями чувствительности определения примесей.

Выбранные наиболее чувствительные аналитические линии примесей приведены ниже:

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм
As	234,98; 278,02; 286,04
Bi	223,06; 293,87; 306,77
Cu	324,75; 327,39
Sb	231,15; 276,99; 287,79
Te	214,28; 238,57; 238,6

Так как сорбат преимущественно состоит из серы — легколетучего вещества в угольной дуге, а As, Bi, Te, Sb, Cu имеют сравнительно высокие потенциалы возбуждения спектральных линий, то целесообразно применять достаточно глубокий электрод без обточенной части.

В рамках данной работы применяли электроды диаметром 4 мм с различной глубиной кратера (4,6 и 9 мм).

Исходя из массы полученного сорбционного концентрата целесообразно использовать массу навески 30 мг, при глубине кратера электрода 4 мм необходимо тщательно утрамбовывать пробу, так как данная навеска заполняет его полностью. Это приводит к тому, что происходит вы-

брос порядка 20 – 30 % пробы в первые секунды горения дуги даже при пониженных значениях силы тока (5 – 8 А). Использование электрода с глубиной кратера 6 мм позволяет добиться равномерного поступления компонентов пробы в плазму дугового разряда, что приводит к хорошей сходимости результатов. В электроде с глубиной кратера 9 мм проба залегает на глубине порядка 4 мм от края, что приводит к неравномерному разогреву пробы и, соответственно, ее поступлению в плазму. В связи с этим выбран электрод диаметром 4 мм с глубиной кратера 6 мм.

При выборе силы тока исследовали кривые выгорания примесей и интенсивность аналитических линий. При силе тока 8 А поступление As, Bi, Sb, Te и Cu наблюдается в первые 10 – 15 с. Увеличение силы тока приводит к уменьшению времени пребывания исследуемых элементов в плазме дугового разряда, при этом наблюдается ухудшение чувствительности определения примесей. На основании кривых выгорания примесей и интенсивности их аналитических линий выбраны следующие условия анализа: сила тока — 8 А, межэлектродное расстояние — 3 мм, время экспозиции, в течение которого происходит полное выгорание всех исследуемых примесей, — 20 с.

Для получения достоверных результатов ДАЭА необходимо, чтобы состав образцов сравнения (ОС) был максимально приближен к составу анализируемых проб. Для этого чистый сорбент ЭДМ смешивали с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1:1 (15 мг сорбента:15 мг ОС на графитовом порошке). Градуировочные зависимости строили с использованием серии ОС на графитовой основе с содержанием As, Bi, Cu, Sb и Te в интервале $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.

В результате проведенного исследования выбраны следующие условия ДАЭА сорбционного концентрата примесей As, Bi, Cu, Sb и Te в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.: масса навески — 30 мг; электрод диаметром 4 и глубиной 6 мм; режим работы генератора — постоянный ток; сила тока — 8 А; аналитический промежуток — 3 мм; время экспозиции — 20 с.

Проверку правильности получаемых результатов проводили с использованием стандартных образцов состава и посредством межметодных сличений. В качестве примера в таблице представлены результаты анализа оксида неодима после сорбции S,N-содержащим сорбентом ЭДМ.

Из приведенных данных видно, что результаты, полученные методами ДАЭА и АЭС-ИСП, согласуются между собой и с аттестованными значениями. Отсутствие значимых различий резуль-

Результаты анализа стандартного образца оксида неодима ($n = 4$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Массовая доля $\bar{x} \pm 1,96S_r$, %		Аттестованные значения
	ДАЭА	АЭС-ИСП	
As	0,00047 $\pm$ 0,00013	0,00048 $\pm$ 0,00007	0,00050 $\pm$ 0,00005
Bi	0,00061 $\pm$ 0,00017	0,00059 $\pm$ 0,00008	0,00065 $\pm$ 0,00005
Cu	0,0089 $\pm$ 0,0017	0,0091 $\pm$ 0,0012	0,0090 $\pm$ 0,0008
Sb	0,00051 $\pm$ 0,00015	0,00046 $\pm$ 0,00009	0,00050 $\pm$ 0,00005
Te	0,0075 $\pm$ 0,0015	0,0081 $\pm$ 0,0012	0,0080 $\pm$ 0,0013

татов, полученных представленными методами при анализе проб из растворов или из твердой фазы после применения группового концентрирования As, Bi, Sb, Cu, Te с использованием S,N-содержащих сорбентов, подтверждает эффективность применения ДАЭА для РЗМ и материалов на их основе.

По результатам проведенного исследования разработана методика химико-атомно-эмиссионного анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов, включающая групповое концентрирование As, Bi, Cu, Sb и Te с использованием S,N-содержащего комплексобразующего сорбента ЭДМ и позволяющая проводить дуговое атомно-эмиссионное определение примесей в интервале $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ % масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа по разработанной методике составляет 20 – 8 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарычев Г. А., Косынкин В. Д., Глебов В. А. Ключевые элементы модернизации / Цветные металлы. 2011. № 4. С. 38 – 44.

2. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий / Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 3 – 10.
3. Чередниченко И. В., Оспенникова О. Г., Пискорский В. П. и др. Материалы для постоянных магнитов (обзор) / Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 4. С. 58 – 76.
4. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.

REFERENCES

1. Sarychev G. A., Kosynkin V. D., Glebov V. A. The Situation of rare earth metals in the Periodic table of D. I. Mendeleev / Tsvet. Met. 2012. N 3. P. 24 – 31 [in Russian].
2. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Vershkov A. V. Rare metals and rare-earth elements are materials for modern and future high technologies / Aviat. Mater. Tekhnol. 2013. N S2. P. 3 – 10 [in Russian].
3. Cherednichenko I. V., Ospennikova O. G., Piskorskiy V. P., et al. The economics aspects of manufacturing permanent magnets (review) / Nov. Materialoved. Nauka Tekhn. 2016. N 4. P. 58 – 76 [in Russian].
4. Labusov V. A., Potimkov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].